

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 648 812 B1

(12)

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date of publication and mention
of the grant of the patent:
10.09.2003 Bulletin 2003/37

(51) Int Cl.7: **C08L 81/06**, C08L 79/08,
C08L 77/00, B01D 71/64,
B01D 71/56, B01D 71/68

(21) Application number: **94402342.3**

(22) Date of filing: **18.10.1994**

(54) **Blends of polyethersulfones with aromatic polyimides, polyamides or polyamide-imides and gas separation membranes made therefrom**

Mischungen aus Polyethersulfonen und aromatischen Polyimiden, Polyamiden oder Polyamid-imiden und daraus hergestellte Gastrennmembranen

Mélanges de polyéthersulfones et de polyimides, polyamides ou polyamid-imides aromatiques et membranes pour la séparation de gaz à base de ces mélanges

(84) Designated Contracting States:
DE FR GB NL

(30) Priority: **19.10.1993 US 139441**

(43) Date of publication of application:
19.04.1995 Bulletin 1995/16

(73) Proprietor: **L'air Liquide, S.A. à Directoire et
Conseil de Surveillance pour l'Etude et
l'Exploitation des Procédés Georges Claude
75321 Paris Cedex 07 (FR)**

(72) Inventor: **Ekner, Okan Max
Wilmington, Delaware, 19810 (US)**

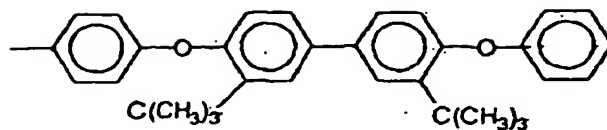
(74) Representative: **Le Moenner, Gabriel et al
L'AIR LIQUIDE S.A.,
Service Propriété Industrielle,
75, qual d'Orsay
75321 Paris Cédex 07 (FR)**

(56) References cited:
**EP-A- 0 113 574 EP-A- 0 376 349
EP-A- 0 489 418 EP-A- 0 564 299**

- POLYMER, vol. 33, no. 22, 1992 U.K., pages 4866-4867, R.J.KARCHA ET ALL. 'Ternary blends of sulphonated PEEK and two aromatic polyimides'
- POLYMER, vol. 33, no. 24, 1992 U.K., pages 5233-5244, R.E.S.BRETAS ET ALL. 'Miscibility and mechanical properties of poly(ether imide)/poly(ether ether ketone)/liquid crystalline polymer ternary blends'

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).

EP 0 648 812 B1

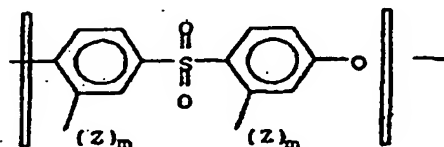


steht.

10. Aufbau nach einem der Ansprüche 5 bis 9, bei dem es sich bei der Membran um eine asymmetrische Membran oder eine Verbundmembran handelt.
11. Aufbau nach einem der Ansprüche 5 bis 10, bei dem es sich bei der Membran um eine Hohlfasermembran handelt.
12. Verfahren zur Abtrennung eines oder mehrerer Gase aus einem Gasgemisch, bei dem man das Gasgemisch mit einer ersten Seite eines Membranaufbaus nach einem der Ansprüche 5 bis 11 so in Berührung bringt, daß ein Teil des Gemischs durch die Membran hindurchgeht und auf eine Permeatseite gelangt, wobei das auf der Permeatseite erhaltene Gasgemisch gegenüber dem Gemisch auf der ersten Seite an einer oder mehreren Komponenten angereichert ist.
13. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Trennmembranen, insbesondere Gastrennmembranen.
14. Verfahren nach Anspruch 12 zur Abtrennung von Wasserstoff aus anderen Gasen.

Revendications

1. Mélange miscible comprenant (a) une polyéthersulfone aromatique, (b) un polyimide aromatique, et (c) un polyamide aromatique alkyl-substitué, un polyamide aromatique alkyl-substitué ou un polyamide-imide aromatique alkyl-substitué ou leurs mélanges ; dans lequel la polyéthersulfone aromatique renferme au moins un motif suivant :

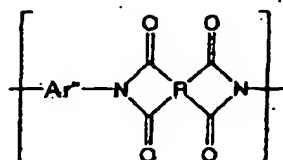


dans lequel :

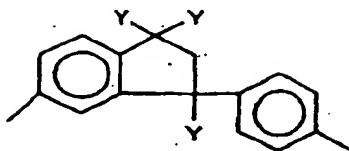
Z est -H,

m est un entier de 0 à 4, et

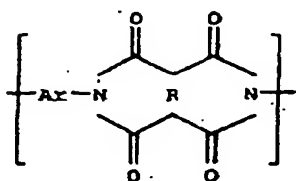
le polyimide aromatique renferme au moins un motif suivant :



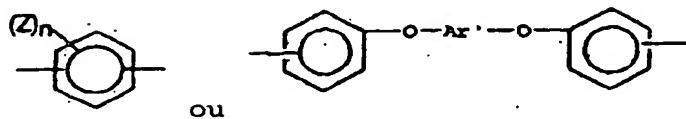
dans lequel Ar' est



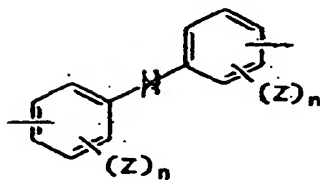
et R est tel que défini ci-dessous et Y est un méthyle ; le polyimide aromatique alkyl-substitué renferme au moins un motif suivant :



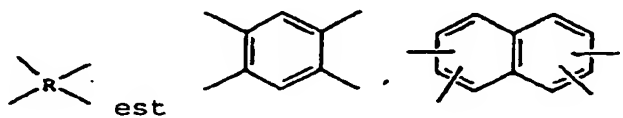
dans lequel —Ar— est

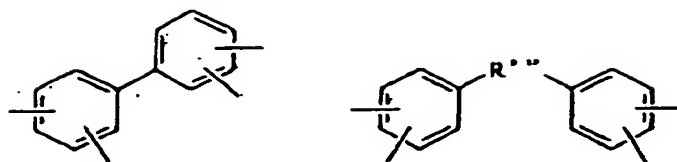


dans lesquels —Ar'— est

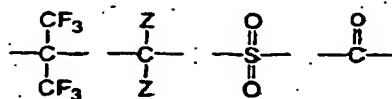


dans lequel Z est un groupe tertio-butyle et n vaut 1

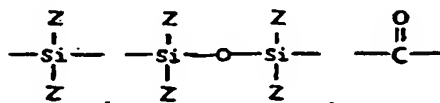
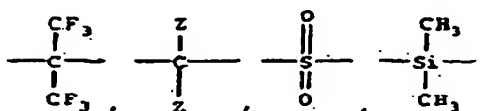
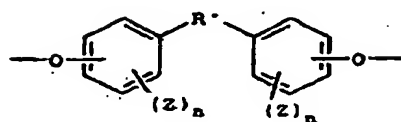
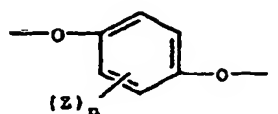




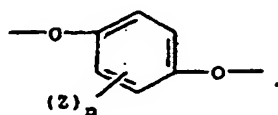
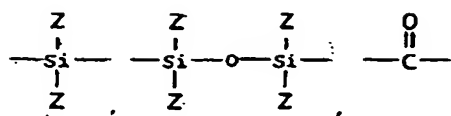
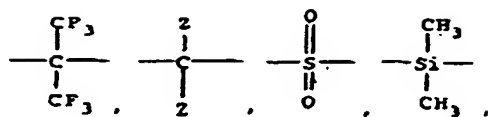
10 ou leurs mélanges ;
dans lesquels R'' est



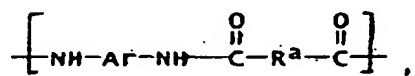
20 —O— R' ou leurs mélanges ;
—R'— est



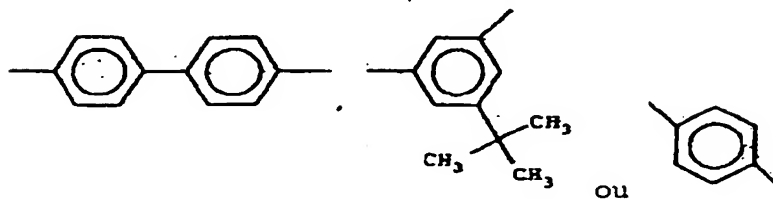
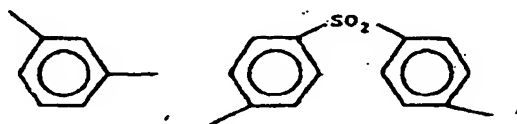
50 ou leurs mélanges, dans lesquels Z est un groupe tertio-butyle et n vaut 1 ;
R'' est



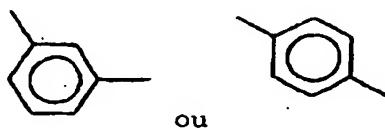
ou leurs mélanges ; et le polyamide aromatique alkyl-substitué renferme au moins un motif suivant :



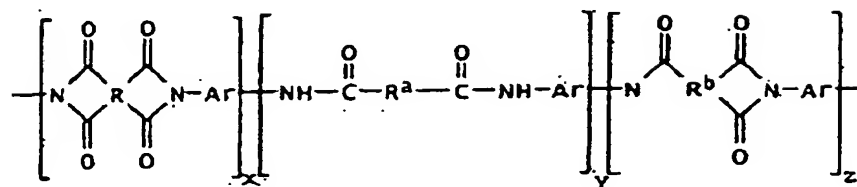
dans lequel Ar est défini ci-dessus et R^a est



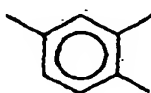
ou leurs mélanges, de préférence



et le polyamide-imide aromatique alkyl-substitué renferme le motif suivant :

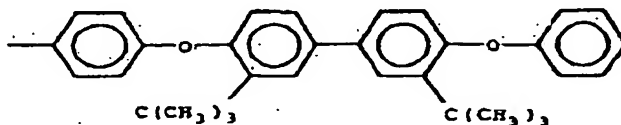


dans lequel les Ar, indépendamment les uns des autres, R et R^a sont tels que définis ci-dessus, R^b est

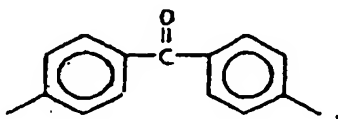


x, y et z sont des fractions pour lesquelles $x + y + z = 1$; ou les substances polyamide-imide aromatiques alkyl-substituées peuvent également être des mélanges des polyamides aromatiques alkyl-substitués et des polyamides aromatiques alkyl-substitués décrits ci-dessus.

2. Mélange miscible selon la revendication 1, le mélange contenant un polyamide aromatique alkyl-substitué.
3. Mélange miscible selon la revendication 2, dans lequel Ar est

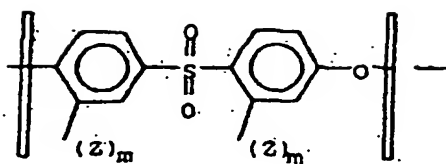


4. Mélange miscible selon la revendication 1, pour lequel R est

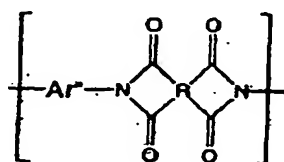


dans la définition du motif (b) polyimide aromatique.

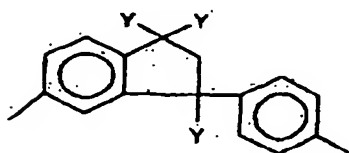
5. Structure membranaire pour la séparation de gaz, comprenant un mélange miscible de (a) une polyéthersulfone aromatique et (b) un polyimide aromatique, dans lequel la polyéthersulfone aromatique contient au moins un motif suivant :



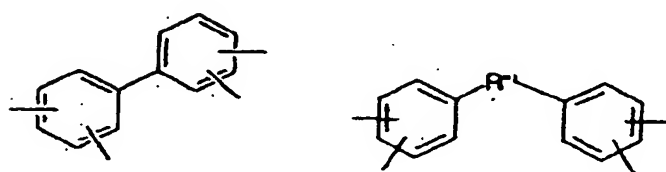
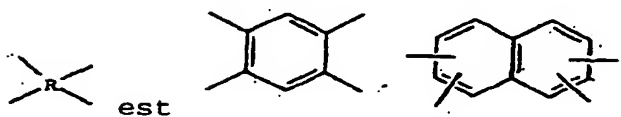
dans lequel Z est -H, m est un entier de 0 à 4 et le polyimide aromatique renferme au moins un motif suivant :



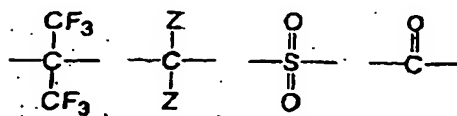
dans lequel Ar'' est



et



ou leurs mélanges,
R'' est

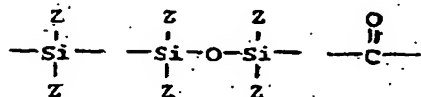
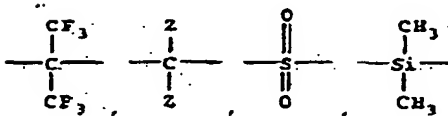
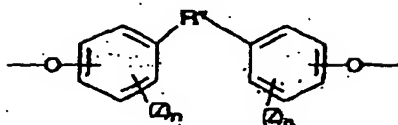




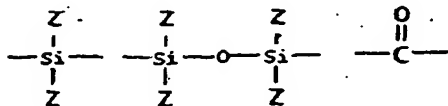
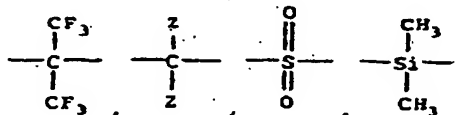
R' décrit ci-dessous, ou leurs mélanges ;

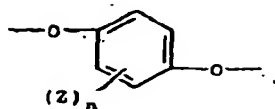


est



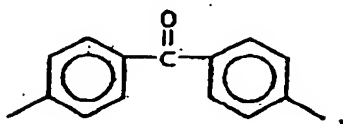
ou leurs mélanges, dans lesquels Z est un groupe tertio-butyle et n vaut 1 ; R" est





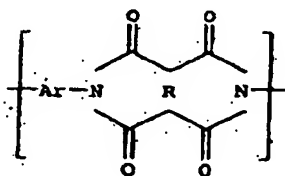
ou leurs mélanges ;
et Y est un méthyle.

6. Structure selon la revendication 5, pour laquelle R est



dans la définition du motif polyimide aromatique.

7. Structure selon l'une des revendications 5 ou 6, comprenant en outre un mélange miscible de la composition selon la revendication 5 et d'un polyimide aromatique alkyl-substitué, d'un polyamide aromatique alkyl-substitué ou d'un polyamide-imide aromatique alkyl-substitué, dans laquelle le polyimide aromatique alkyl-substitué renferme au moins un motif suivant :

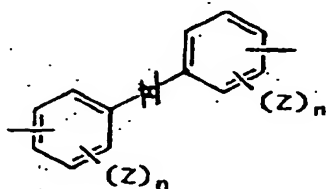


dans lequel —Ar— est



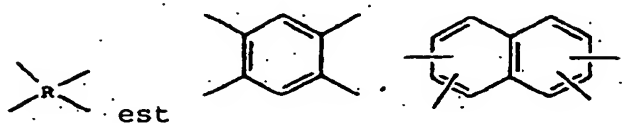
ou

dans lesquelles —Ar'— est

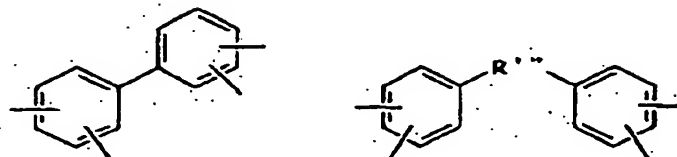


ou des mélanges de celui-ci, dans lequel Z est un groupe tertio-butylé et n vaut 1 ;

5



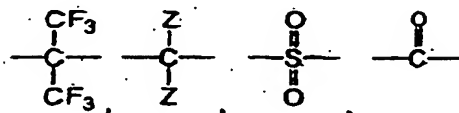
10



15

ou leurs mélanges ;
dans lesquels R'' est

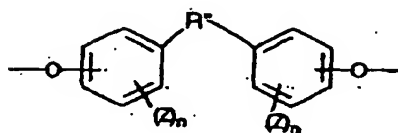
20



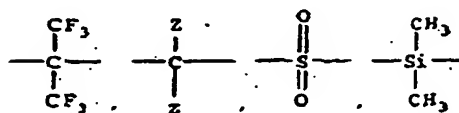
25

ou -R'- ou leurs mélanges ;
-R'- est

30

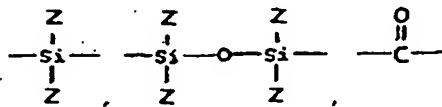


35



40

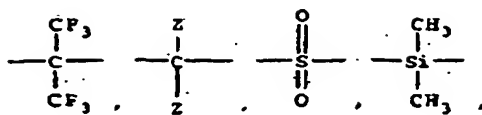
45



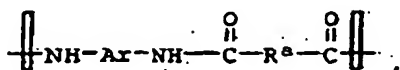
50

ou leurs mélanges, dans lesquels Z est indépendamment -H, des groupes alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, des groupes aromatiques ayant de 6 à 12 atomes de carbone, ou des groupes halogène tels que -F, -Cl, -Br ou -I, lorsque n est un entier de 0 à 4 ; R'' est

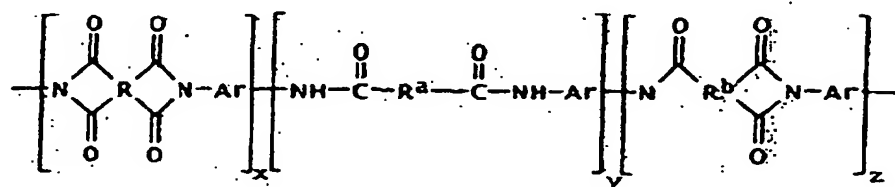
55



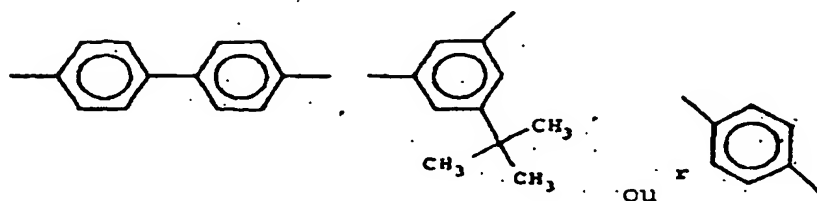
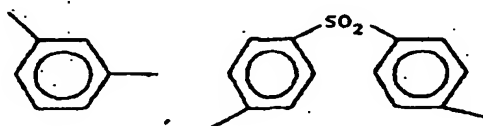
le polyamide aromatique alkyl-substitué renferme au moins un motif suivant :



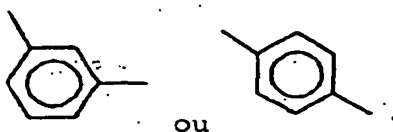
dans lequel Ar est défini ci-dessus et R^a est dérivé d'un fragment diacide aromatique quelconque ; et. le polyamide-imide aromatique alkyl-substitué renferme au moins un motif suivant :



dans lequel les Ar, indépendamment les uns des autres, et R sont tels que définis ci-dessus et R^a est :

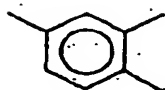


ou leurs mélanges, de préférence



R^b est

5



10

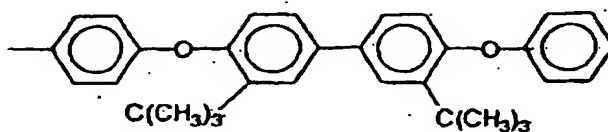
x, y et z sont des fractions pour lesquelles $x + y + z = 1$; ou les substances polyamide-imide aromatiques alkyl-substituées peuvent également être des mélanges des polyimides aromatiques alkyl-substitués et des polyamides aromatiques alkyl-substitués décrits ci-dessus.

15

8. Structure selon la revendication 7, dans laquelle le mélange miscible contient un polyimide aromatique alkyl-substitué.

9. Structure selon la revendication 8, dans laquelle Ar est :

20



25

10. Structure selon l'une des revendications 5 à 9, dans laquelle la membrane est une membrane asymétrique ou une membrane composite.

30

11. Structure selon l'une des revendications 5 à 10, dans laquelle la membrane est une membrane fibreuse creuse.

35

12. Procédé de séparation d'un ou de plusieurs gaz d'un mélange gazeux, comprenant la mise en contact dudit mélange gazeux avec un premier côté d'une structure membranaire selon l'une des revendications 5 à 11 de manière à amener une portion du mélange à passer à travers la membrane jusqu'à un côté perméat, le mélange gazeux résultant du côté perméat étant enrichi en un ou plusieurs composants par rapport au mélange du premier côté.

40

13. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 4, pour la fabrication de membranes de séparation, plus particulièrement de membranes de séparation de gaz.

45

14. Procédé selon la revendication 12, pour séparer l'hydrogène d'autres gaz.

50

55